

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-330992

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 5/08
G03G 9/08
G03G 15/09

(21)Application number : 2000-148706

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : TERAUCHI KAZUO
TOKUNAGA YUZO
TAZAWA YAYOI

(54) METHOD FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for image formation by which a high transfer efficiency can be obtained and this state can be maintained for a long time so as to obtain an image of higher definition and high durability of a photoreceptor.

SOLUTION: The method for image formation includes a process of allowing an electrostatic latent image carrying body having a specified surface resistance and a developer carrying body which carries and supplies a two-component developer containing a magnetic carrier and a toner to face each other and a process of developing an electrostatic latent image on the electrostatic latent image carrying body by bringing a developer magnetic brush formed on the developer carrying body into contact with the latent image carrying body while applying an AC electric field. In this method, the carrier has 5 to 10 μm particle size, $\geq 1.0 \times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ resistivity when a voltage from 25 to 500 V is applied, and 40 to 250 emu/cm³ magnetization intensity at 1 kOe. The toner is a spherical toner having 1 to 10 μm particle size and a specified range of the shape factor and has a coating layer formed by depositing and fixing granular aggregates containing at least a silicon compound on the surface of toner particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-330992

(P2001-330992A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)	
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 5/08	1 0 5	2 H 0 0 5
5/08	1 0 5	9/08	3 1 1	2 H 0 3 1
9/08	3 1 1		3 7 1	2 H 0 6 8
	3 7 1	15/09	Z	
15/09		9/08	3 3 1	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-148706 (P2000-148706)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000. 5. 19)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 寺内 和男

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 徳永 雄三

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 より高精細な画像と、感光体の高耐久を目指すことにおいて、高い転写効率が達成され、しかもその状態を耐久維持できる画像形成方法の提供。

【解決手段】 特定の表面抵抗の静電潜像担持体と、磁性キャリアとトナーを有する二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体とを対向させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像する工程を有する画像形成方法であって、キャリアが粒径5~10 μ m、比抵抗が25~500V印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、1kエルステッドにおける磁化の強さが40~250emu/cm³であり、トナーが粒径1~10 μ m、形状係数が特定の範囲内、トナー粒子の表面に少なくともケイ素化合物を含む粒状魂同士が固着されて形成された被覆層を有する球形トナーを用いる画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ であるアモルファスシリコン系静電潜像担持体と、磁性キャリアとトナーとを少なくとも有する二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体とを対向させて配設し、上記静電潜像担持体上の静電潜像を、上記現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを上記潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像する現像工程を有する画像形成方法であって、上記磁性キャリアが、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、その比抵抗が $25 \sim 500 \text{ V}$ 印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、更に、磁性キャリア粒子の 1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $40 \sim 250 \text{ emu/cm}^3$ であり、且つ、上記トナーが、重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、トナーの形状係数 $SF-1$ が $1.0 \sim 1.4$ の範囲内、及び形状係数 $SF-2$ が $1.1 \sim 2.5$ の範囲内にあり、更に、該トナーを構成するトナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状魂同士が固着されることによって形成された被覆層を有するものであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記磁性キャリアが、熱硬化性のバインダー樹脂と金属酸化物で形成されており、且つ、直接重合法により得られたものである請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ である電荷注入層を有する静電潜像担持体と、磁性キャリアとトナーとを少なくとも有する二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体とを対向させて配設し、上記静電潜像担持体上の静電潜像を、上記現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを上記潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像する現像工程を有する画像形成方法であって、上記磁性キャリアが、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、その比抵抗が $25 \sim 500 \text{ V}$ 印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、更に、磁性キャリア粒子の 1 キロエルステッドにおける磁化の強さが $40 \sim 250 \text{ emu/cm}^3$ であり、且つ、上記トナーが、重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、トナーの形状係数 $SF-1$ が $1.0 \sim 1.4$ の範囲内、及び形状係数 $SF-2$ が $1.1 \sim 2.5$ の範囲内にあり、更に、該トナーを構成するトナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状魂同士が固着されることによって形成された被覆層を有するものであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 前記磁性キャリアが、熱硬化性のバインダー樹脂と金属酸化物で形成されており、且つ、直接重合法により得られたものである請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子の表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在

量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 20.0$ 質量%である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 10.0$ 質量%である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 4.0$ 質量%である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子断面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が 4.0 質量%以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子断面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が 0.1 質量%以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 20.0$ 質量%であり、且つ、該トナー粒子断面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が 4.0 質量%以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 10.0$ 質量%であり、且つ、該トナー粒子断面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が 0.1 質量%以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記トナーが、該トナーを構成するトナー粒子表面における電子プローブ微小部分分析法によつて測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が $0.1 \sim 4.0$ 質量%であり、且つ、該トナー粒子断面における電子

10

20

30

40

50

プローブ微小部分分析法によって測定された炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計に対するケイ素原子の存在比率が 0.1 質量%以下である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 13】 前記被覆層が設けられているトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率が、該トナー粒子断面のケイ素原子の存在比率の 2 倍以上である請求項 5~12 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 14】 前記トナー粒子表面に形成されている被覆層は、ケイ素化合物の重縮合物によって形成されたものである請求項 5~12 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 15】 前記ケイ素化合物の重縮合物は、ゾルゲル法によって形成されたものである請求項 14 に記載の画像形成方法。

【請求項 16】 前記被覆層は、ケイ素化合物の重縮合物を含む粒状塊同士が化学的に結合した状態にある請求項 14 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システム等に広く用いることのできる少なくとも二成分系現像剤と電子写真用感光体とを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法として米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方法では、いずれも、光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで、得られた静電潜像上に、これとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色樹脂微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力或いは溶剤蒸気等により定着し、複写物やプリントアウトを得ている。近年、マルチメディア、コンピュータ画像処理等の発達により、更に高精細な画像を出力する手段が要望されている。こうした要求に応じて、電子写真法も、プロセス及び材料の観点から種々の検討が加えられている。

【0003】電子写真法における上記の静電潜像を現像する現像工程は、帯電させたトナー粒子を静電潜像の静電相互作用を利用して潜像担持体の静電潜像上に画像形成を行うものである。一般に、かかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法のうち、トナーをキャリアと呼ばれる媒体に分散させた二成分系現像剤が、特に高画質を要求されるフルカラー複写機等に好適に用いられている。かかる現像工程においても、より高精細・高画質が要求されている。

【0004】上述した二成分系現像方法は、現像剤磁気ブラシが潜像担持体表面を摺擦しながら現像を行う接触

二成分系現像方法と、現像剤磁気ブラシが潜像担持体と接触しない非接触二成分系現像方法とに分類される。非接触二成分系現像は、潜像担持体にキャリアが付着するいわゆるキャリア付着現象が起こりにくいという長所もあるが、上述したような高精細画像を得るためには、優れた細線再現性と十分な画像濃度が得られる接触二成分系現像が好適に用いられる。更に、現像剤担持体から静電潜像側に現像バイアスを印加する際、DC バイアスに AC バイアスを重畳する方法が、高画質化のためにより好適に用いられている。又、トナー又はキャリアの粒径を小さくしたり、現像剤磁気ブラシを緻密化することで画質を向上させる方法もある。特開昭 59-104663 号公報に、飽和磁化の小さな磁性キャリアを使用することで現像剤磁気ブラシを緻密化し、高画質化を達成する方法が記載されている。この方法は、又、キャリア同士の、或いはトナーに対する磁気的なシエラを低減するために、現像剤の長寿命化も期待できる。

【0005】しかしながら、以上に述べたような高画質化を達成するための種々の方法の組み合わせ、つまり、接触二成分系 AC 現像方式において、キャリアの小粒径化及びキャリアの低磁気力化する方法は、潜像担持体にキャリアが付着してしまう、いわゆるキャリア付着現象を起こし易くするため、実用化するには困難な問題があった。

【0006】一方、多数枚複写やプリントアウトの要求、又、エコロジーの見地から、現像剤や潜像担持体を含めて電子写真装置の長寿命化が望まれている。潜像担持体としては、従来、CdS-樹脂分散系、ZnS-樹脂分散系、Se 蒸着系、Se-Te 蒸着系、Se-As 蒸着系、OPC (有機光導電体)、そして A-Si (アモルファスシリコン) 系等の感光体があり、実用に供されている。このうち、OPC は最も普及しているが、表面が樹脂からなるので、耐久性が未だ十分ではない。これに対して、A-Si 系の感光体は表面硬度が非常に高く (ピッカース硬度 1000 以上)、他の感光体に比較して、耐劣化性、耐摩耗性、耐傷つき性及び耐衝撃性等に極めて優れている。

【0007】しかしながら、A-Si 系の感光体は、表面抵抗がおおよそ $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ と、他の感光体より比較的低いという問題がある。このような表面が低抵抗の潜像担持体を用いた画像形成方法において、前述したような接触二成分系現像プロセス、AC 現像バイアスを高画質化のために用い、従来のような、鉄粉キャリアやフェライトに樹脂コートをした磁性キャリアを有する現像剤を使用すると、トナーカブリが発生し、特に、現像剤寿命を改善すべく低磁気力のキャリアを用いると、キャリア付着が発生することがあった。このような問題を解決するために、特開平 9-281806 号公報において、キャリアの比抵抗を実質的に高めることによって、キャリア付着を防ぐ方法が示されている。

10

20

30

40

50

【0008】ここで、A-Si系の感光体は、その表面エネルギーが小さいことから、現像されたトナーが転写し易く、潜像を忠実に再現するため、高画質な画像が要求される場合に使用されることが多い。又、前述したように、耐久性にも優れているところから、高画質、高耐久を両立させる目的で用いることができる。かかるA-Si系の感光体に対しても、上記と同じ目的で、低磁気力で比抵抗の高いキャリアを有する現像剤を組み合わせることが好適である。しかし、現像剤を構成するトナーとして、従来のような、バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤等からなる母体粒子に、シリカやアルミナ等の微粉末を外添して用いる形態をとる場合に、これらの微粉末、いわゆる外添剤がトナーから遊離すると、これらの微粉末が、キャリアの帯電付与能を低めたり、転写効率を悪くしたりすることを生じさせる場合がある。かかる現象は、特にマシンランニング時に生じ、結果としてマシンの高耐久性を達成することができなかった。

【0009】ところで、潜像担持体に静電潜像を形成する前に、潜像担持体表面全体に様に電荷をのせるいわゆる一次帯電と呼ばれる工程が行われるが、従来より、この帯電装置には、コロナ放電を用いる、いわゆるコロナ帯電器が使用されてきた。しかし、近年、低オゾン、低電力、装置の小型化を目的として、これに代わって接触帯電装置が実用化されてきている。かかる接触帯電装置では、帯電部材として、導電ローラや磁気ブラシローラが用いられている。帯電方法としては、接触帯電をスムーズに且つ均一に、又、環境変動に影響されずに行うため、特開昭63-149669号公報に記されているように、AC成分を重畳した電圧を帯電部材に印加することが望ましい。

【0010】しかしながら、このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から潜像担持体への放電現象を用いており、そのためオゾンの発生は避けられず、又、帯電部材に印加する電圧は、望まれる潜像担持体表面電位以上の値が少なくとも必要であり、上記のようなAC成分を用いた帯電を行った場合は、電界による振動や異音の発生、放電による潜像担持体表面の劣化等の問題があった。

【0011】これに対し、上記の問題を解決するため、潜像担持体への電荷の直接注入による帯電が望まれていた。潜像担持体表面に直接電荷を注入するためには、抵抗値の低い帯電部材を用い、長い帯電時間をかけることにより潜像担持体表面に存在する電荷のトラップ準位に帯電電荷を充電する方法がある。しかし、このような帯電方法では、帯電部材の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 未満と非常に低いことが前提となり、潜像担持体表面に生じたキズやピンホールに対して大きな電荷リークを起こしてしまう等の問題があった。又、十分な帯電を行うために必要な時間も、実用的なレベルではなかった。これに対し、特開平6-3921号公報に、潜像担持体表面に

電荷注入層を設け、それに対して接触帯電部材で電荷を注入する方法が示されている。これによれば、以上に述べた接触帯電装置における諸問題を解決することが可能となる。

【0012】以上のような接触帯電装置に用いる帯電部材としては、潜像担持体との接触ニップが大きくとれ、潜像担持体表面に均一に接触できる磁気ブラシローラが特に好適に用いられる。磁気ブラシローラを用いた接触帯電装置では、磁気ブラシを構成する一つ一つの磁性粒子が互いに接触して導電経路を形成する必要がある、この導電経路を通じて流れた電荷によって潜像担持体表面が、充電、帯電されるが、磁気ブラシ中に不純物が混入した場合に、その帯電特性が変化してしまうという問題がある。例えば、トナー粒子、キャリア粒子、トナー外添剤等がなんらかの原因で磁気ブラシに比較的多量に混入した場合、こういった問題が現実化する可能性がある。最近、装置全体の小型化、メンテナンスの簡易化を実現するために、廃トナーの回収部分を省いたクリーナーレスプロセスが提案されているが、特にこの場合には、転写されずに潜像担持体上に残ったトナーがクリーニングされずに、磁気ブラシ中に高い確率で混入してしまうことが起こる。

【0013】このような問題を解決するために、極めて転写効率の高いトナーと、キャリア付着を起こさないキャリアを用いることが、特開平9-281807号公報に示されている。しかし、長期のマシンランニングを行った場合、トナーの外添剤がトナーから遊離して磁気ブラシに混入してしまうという問題を解決することはできていない。

30 【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、より高精細な画像と、高耐久の電子写真機械を目指す、アモルファスシリコン系の感光体を用いる場合に、その高い離型性を十分に発揮させることで、トナーの非常に高い離型効率を達成し、しかも、その状態を耐久維持することができる画像形成方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、高品位画像が安定して得られる画像形成方法を提供することにある。又、本発明の別の目的は、オゾンレスや、トナークリーナーレスを目指すために、表面に電荷注入層を有する潜像担持体を用いる場合に、トナーカブリやキャリア付着、外添剤等の影響での帯電不良を起こさない画像形成方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記の目的は下記の本発明によって達成することができる。即ち、本発明は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ と比較的低いアモルファスシリコン系静電潜像担持体、又は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ である電荷注入層を有する静電潜像担持体と、磁性キャリアとトナーとを少なくとも有

する二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体とを対向させて配設し、上記静電潜像担持体上の静電潜像を、上記現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを上記潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像する現像工程を有する画像形成方法であって、上記磁性キャリアが、個数平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、その比抵抗が $25 \sim 500 \text{V}$ 印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、更に、磁性キャリア粒子の1キロエルステッドにおける磁化の強さが $40 \sim 250 \text{emu/cm}^3$ であり、且つ、上記トナーが、重量平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、トナーの形状係数 $SF-1$ が $1.0 \sim 1.4$ の範囲内、及び形状係数 $SF-2$ が $1.1 \sim 2.5$ の範囲内にあり、更に、該トナーを構成するトナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有するものであることを特徴とする画像形成方法である。

【0016】本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、静電潜像担持体（以下、電子写真感光体又は単に感光体と呼ぶ）上の静電潜像を、二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを上記潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像する現像工程を有する画像形成方法において、アモルファスシリコン系、或いは、電荷注入層を有する特定の表面抵抗を有する感光体を使用する場合に、使用する二成分系現像剤の構成を特定のものとすれば、トナーカブリがなく、非常に高い転写効率、或いはオゾンレス、廃トナーレスを実現し、しかも、その状態を耐久維持できる高品位画像の形成が可能な画像形成方法が得られることを知見して本発明に至った。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。先ず、本発明の画像形成方法の概略について説明する。本発明の画像形成方法では、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する現像工程において、電子写真感光体として、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ と比較的低いアモルファスシリコン系樹脂組成物からなる表面保護層を有する静電潜像担持体、又は、表面抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{16} \Omega$ である電荷注入層を有する静電潜像担持体を用い、該静電潜像担持体と対向して配設された磁性キャリアとトナーとを少なくとも有する二成分系現像剤を担持・搬送する現像剤担持体上に形成された現像剤磁気ブラシを、上記潜像担持体に接触させ、交番電界を印加しつつ現像することを特徴とする。以下、これらについて説明する。尚、感光体の表面抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega$ 未満である場合は、注入した電荷が保持されず、結果として画像流れを起こしてしまう。又、感光体の表面抵抗が $1 \times 10^{16} \Omega$ よりも高い場合には、注入帯電ができず、帯電不良によるゴーストが起こってしまう。尚、本発明で用いた静電潜像担持

体の表面抵抗は、潜像担持体表面に、有効電極長さ 2cm で、電極間距離 $120 \mu\text{m}$ のくし型電極を金蒸着し、抵抗測定装置（ヒューレットパッカード社製4140BpAMATER）にて 100V の電圧を印加させることで測定した。

【0018】更に、本発明の画像形成方法では、上記構成に加え、静電潜像を現像する現像剤として特定の二成分系現像剤を使用することを特徴とする。かかる二成分系現像剤は、トナー及び磁性キャリアを少なくとも有するが、先ず、トナーとして、トナーの形状係数 $SF-1$ が $1.0 \sim 1.4$ の範囲内にあり、及び形状係数 $SF-2$ が $1.1 \sim 2.5$ の範囲内にあるトナーであって、且つ、トナーを構成しているトナー粒子表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された状態の被覆層が設けられているものを用いることを特徴とする。上記の形状係数 $SF-1$ が $1.0 \sim 1.4$ のトナーは球形であり、不定形のトナーに比べて遥かに優れた流動性及び現像性を有するが、これに加えて、トナー粒子表面に上記特定の被覆層を有するので、外添剤を用いることなく、十分な流動性を示し、しかも、上記トナー粒子表面に形成されている被覆層は、後述するように適度な凹凸を有するものであるため、従来の表面の滑らかな球形トナーを使用した場合のように、キャリアとの接触確率が低くなり、摩擦帯電性が劣るといったことを生じない。

【0019】又、上記のようなトナーを使用すれば、静電潜像担持体（以下、感光ドラムとも呼ぶ）との接触面積が小さくなるため、転写効率が格段に良くなり、特に、アモルファスシリコン系の感光体等表面エネルギーの低い感光体を用いる場合、優れた転写特性を得ることができる。又、シリカやアルミナ等の微粉末をトナーに外添して用いる場合とは異なり、表面の凹凸が耐久維持されるので、マシンランニング時にもその転写特性が損なわれることがない。更に、トナーの外添剤の遊離に起因する様々な問題も解決することができる。特に、上記したような、電荷注入帯電プロセスを用いる画像形成方法の場合には、マシンランニング時において、外添剤が注入帯電部材に混入してその帯電特性を損ねることを防ぐことができる。又、キャリア粒子表面に外添剤が蓄積して、トナーに対する帯電付与性能を低下させるといった現象も回避することができる。

【0020】更に、本発明においては、二成分系現像剤を構成する磁性キャリアは、比抵抗が $25 \text{V} \sim 500 \text{V}$ 印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、且つ、磁性キャリア粒子の1キロエルステッドにおける磁化の強さが $40 \sim 250 \text{emu/cm}^3$ であることを特徴とする。キャリアの比抵抗が高いことで、上記したような表面抵抗が比較的低い感光体ドラムを用いても、現像バイアスの注入によるカブリの発生や、同様の理由によるキャリア付着が起こることがない。又、現像バイアスの注

入による潜像の乱れも防止できることから、高精細な画像を再現することも可能となる。又、キャリアの磁化が比較的低いことで、現像機中でのトナーに対するシェアが小さくなり、本発明で使用する上記したトナーにおけるトナー粒子表面に形成された少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された被覆層を破壊することがなく、そのメリットをマシンランニング時においても最大限にいかすことができる。

【0021】次に、上記のようなトナー及び磁性キャリアについて更に詳細に説明する。上記したように、本発明では、形状係数 $SF-1$ が1.0～1.4の範囲内にあり、且つ、該トナーを構成しているトナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有するトナーを使用する。トナーの形状係数 $SF-1$ は、夫々の粒子の球形度を示す指数であり、真球の場合に $SF-1=1$ となる。算出方法については後述する。

【0022】本発明者らの詳細な検討によれば、トナーの形状係数 $SF-1$ が1.0～1.4の範囲にある場合であっても、トナー粒子の表面が滑らかすぎる場合には、トナーと磁性キャリアとの接触確率が低くなって摩擦帯電性が悪くなる傾向があることがわかった。そして、この場合には、プリントランニング時に未帯電トナー粒子が発生し易く、カブリやトナー粒子の飛散を引き起こしたり、磁性キャリア粒子への付着力が弱くなり、トナー粒子が搬送されずに十分な画像濃度が得られなくなる場合があることがわかった。更に、この現象は、特に迅速な帯電が要求される高速電子写真装置において顕著にみられる。

【0023】これに対し、本発明者らが、トナーの形状係数 $SF-2$ が1.1～2.5の範囲内になるように、トナーの表面に微細な凸凹を設けたものを使用して検討したところ、非常に優れた帯電特性と転写特性を示す現像剤が得られることがわかった。これは、現像剤を構成しているトナー粒子表面に適度な凸凹が形成されていると、トナーが磁性キャリアに接触した場合に、効率的に摩擦帯電が行われるようになることによると考えられる。ここで、形状係数 $SF-2$ は、トナー粒子表面の凹凸の度合いを示すものである。算出方法については後述する。

【0024】更に、検討を進めた結果、本発明で使用するトナーにおける好適な表面の微細な凸凹は、トナーを構成しているトナー粒子表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された状態の被覆層によって

形成されることがわかった。本発明でいう「少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された状態の被覆層」とは、具体的には、例えば、シランアルコキサイドに代表されるケイ素化合物の加水分解と重縮合によってトナー粒子表面に形成し得るものである。かかる被覆層が形成されていることの確認方法及び形成方法については後述する。

【0025】本発明者らが鋭意検討した結果、トナーを構成しているトナー粒子の表面に、上記の少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された状態の被覆層を設けることで、表面に微細な凸凹がありながら、しかも、従来のように外添剤を用いることなく十分な流動性が付与されたトナーになることがわかった。そして、かかる構成とすることにより、安定した帯電性を保持することができること、更に、外添剤を用いていないので、連続して現像を行なった場合にも、外添剤の遊離や、トナー粒子に対する外添剤の埋め込みを起こすこともなく、耐久性に優れたものとなることもわかった。特に、前記した実質的に薄い感光層を有する感光体を用いる本発明の画像形成方法において重要となる遊離した外添剤によって生じる感光層の削れの問題が解決される。

【0026】本発明者らの検討によれば、トナーの $SF-1$ が1.4よりも大きい、非球形のトナーを用いる場合、転写効率が悪くなり、本発明の目的が達成できない場合があった。又、トナーの $SF-2$ が1.1未満である場合は、表面凹凸が少なすぎて、ほとんど効果を発しない。一方、トナーの $SF-2$ が2.5以上である場合、その凹凸の形成方法にもよるが、本発明で使用するトナーのようなケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された被覆層によって凹凸が形成されている場合、実質的にその表面がもろくなってしまう、いかに本発明で使用する低シェアの磁性キャリアを用いた場合でも耐久性に問題があった。

【0027】以下に、本発明で使用するトナーの形状係数 $SF-1$ 及び $SF-2$ の算出方法について述べる。これらの形状係数の測定は、日立製作所(株)社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡S-4500により、トナー粒子の拡大写真をランダムに夫々100個ずつ撮影し、これをニレコ社製の画像処理解析装置Luzex3を用いて解析し、更に次式によって導かれる形状係数を算出し、その平均を求める。

【0028】

【数1】

$$\text{形状係数 SF-1} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4}$$

$$\text{形状係数 SF-2} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi}$$

尚、上記の式中において、MXLNGは粒子の最大径、AREAは粒子の投影面積、PERIは粒子の周長を、夫々表す。

【0029】本発明におけるトナーの重量平均粒径の測定方法について説明する。本発明では、トナーの粒径についてはコールターカウンターTA-II型を用い、電解質液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に、測定試料を2～20mg加える。そして、試料を懸濁した電解質液を、超音波分散器で約1～3分間分散処理した後、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、0.6μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それによってトナーの重量平均粒子径を計算した。

【0030】本発明の画像形成方法に用いる少なくともトナーと磁性キャリアとからなる二成分現像剤について、更に詳細に説明する。最初に、本発明で使用するトナーを構成しているトナー粒子表面に設けられる少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層について説明する。該被覆層を有するトナー粒子の表面状態について検討するため、トナーを構成している粒子断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、トナー粒子表面に、数十nmの直径の粒状塊によって構成されている層状構造が形成されている様子を観察することができた。

【0031】更に、X線マイクロアナライザーを取り付けた走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた電子プローブ微小分析法（electron probe microanalysis: EPMA）で、界面活性剤によりトナーを洗浄した前後のトナー粒子の表面構成を調べた結果、洗浄によって生じるケイ素元素の減少率が少ないという結果が得られ、ケイ素化合物を含む粒状塊は、トナー粒子表面に単に付着しているのではなく、粒状塊同士が固着した状態でトナー粒子表面に存在し、被覆層を形成していることが確認できた。

【0032】以下に、本発明で使用するトナーの構成要件である「少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層」の層構造の確認方法について説明する。本発明では、下記の手順で、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を確認した。

【0033】＜ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層の確認＞

・透過型電子顕微鏡観察による層構造の存在の有無の確

認

測定するトナーの粒子をエポキシ樹脂に埋め込んで固めた後、ミクロトームによりトナーの粒子の超薄切片を作成し、これを透過型電子顕微鏡用の測定セルに固定し、これを測定用サンプルとした。日立製作所製H-7500型透過型電子顕微鏡で、上記サンプルを拡大倍率1万～5万倍で観察し、トナーの粒子表面に粒状塊による層構造が存在していることを確認した。

【0034】＜界面活性剤洗浄後のトナー粒子表面のケイ素元素の存在量の減少率による粒状塊同士の固着の確認＞

（1）トナーの粒子表面における電子プローブ微小分析法によるケイ素原子の存在量（質量％）の測定
トナーの粒子の表面を、（株）堀場製作所製X線マイクロアナライザーX-5770Wを取り付けた（株）日立製作所製S-4500型電界放出型走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧20kV、試料の吸収電流値 1.0×10^{-10} A、25,000倍の条件で、電子プローブ微小分析を行い、炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量（質量％）の総計を100％とした場合のケイ素原子の存在量Si₁（質量％）を測定した。尚、測定は20視野について行い、その平均値を測定値とした。

【0035】（2）トナーの粒子表面の界面活性剤による洗浄

トナー0.2gを5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液5mlに分散し、超音波洗浄機に30分かけることにより、トナーの粒子表面を充分洗浄した。更に、遠心分離、洗浄を繰り返し、トナーの粒子表面のドデシルベンゼンスルホン酸を完全に取り除いた後、減圧乾燥してトナーを単離した。

【0036】（3）界面活性剤による洗浄後のトナーの粒子表面のケイ素原子の存在量（質量％）の測定
上記（2）の操作によってトナーの粒子表面から脱離したケイ素原子の存在量（質量％）を測定するため、上記（1）と同様の方法で、界面活性剤洗浄後のトナーの粒子表面の電子プローブ微小分析を行い、ケイ素原子の存在量Si₂（質量％）を測定した。

【0037】（4）トナー粒子表面に設けられたケイ素化合物を含む粒状塊同士によって形成された被覆層の状態の解析

上記（1）～（3）の手順によって得られたSi₁及びSi₂の値から、下記式によって、界面活性剤洗浄によ

って生じたトナー粒子表面におけるケイ素元素の存在量の減少率を算出した。このトナー粒子表面におけるケイ素元素の存在比率の減少率が極端に少ない場合は、ケイ素化合物を含む粒状塊同士によってトナー粒子表面に形成された被覆層は、その表面から脱落しにくい状態で付着していると判断できる。そこで、下記式によって得られるトナー粒子表面のケイ素元素の存在量の減少率が3*

$$\text{ケイ素元素の存在量の減少率 (\%)} = (1 - S_{i2} / S_{i1}) \times 100$$

(式中、 S_{i1} は、界面活性剤洗浄前のトナー粒子表面のケイ素元素の存在比率を示し、 S_{i2} は、界面活性剤洗浄後のトナー粒子表面のケイ素元素の存在比率を示す。)

【0039】以上説明したように、本発明においては、透過型電子顕微鏡観察による視覚的な粒状塊による層構造の確認と、界面活性剤洗浄前後に生じたトナーの粒子表面におけるケイ素元素の存在量の減少率の測定結果とを組み合わせ、これを「少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層」の確認手段とする。

【0040】上記の方法で確認されたように、本発明で使用するトナーにあっては、トナーを構成しているトナー粒子の表面にある被覆層が、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成されているので、トナー粒子表面には微細な凹凸が存在することとなり、これによって優れた帯電特性が実現される。又、本発明においては、その代表的なトナーの製造例として、後述するゾルゲル法によるケイ素化合物の重縮合物によってトナー粒子表面に被覆層を形成するが、この方法によれば、重縮合物は膜状の形態をとり、しかも、ケイ素化合物の重縮合物を含む粒状塊同士が化学的に結合した状態の膜となってトナー粒子表面全体を覆った被覆層の形態となる。このため、先に述べたトナー粒子表面にシリカ等の従来の流動化剤を付着させた場合のように、流動化剤の添加によって生じる未付着の遊離微粒子や耐久劣化による遊離微粒子が発生する余地がない。このため、本発明で使用するトナーは、耐久性に優れたものとなる。

【0041】本発明者らの詳細な検討によれば、EPM Aによってトナーの粒子表面のケイ素元素の存在量を測定した場合に、その存在量が、好ましくは0.10~20.0質量%の範囲、より好ましくは0.1~10.0質量%の範囲、更に好ましくは0.10~4.0質量%の範囲にある場合に、より好ましい状態の被覆層が得られることがわかった。

【0042】即ち、トナー粒子の表面に、トナー粒子表面におけるケイ素原子の存在量が0.10質量%以上になるようなケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を設けた場合に、トナーに、より高い流動性と優れた帯電特性とを付与することができることを確認した。更に、ケイ素化合物を含む粒

*0%以下である場合は、トナー粒子表面に形成されている被覆層は、該層を構成しているケイ素化合物を含む粒状塊同士が強固に固着された状態にあると見做し、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着した状態にあるか否かを確認する手段とした。

【0038】

【数2】

状塊同士が固着されることによって形成される被覆層が設けられているトナー粒子表面のケイ素原子の存在量が0.10質量%以上であると、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層によってトナー粒子表面が十分な状態で被覆されることになるので、トナーにより高い流動性を付与することができ、十分な帯電量が付与され得るトナーが得られる。

【0043】一方、トナー粒子表面のケイ素原子の存在量が20.0質量%以下になるような被覆層を設けることで、トナーがより良好な定着性を示すことがわかった。これは、トナー粒子表面のケイ素原子の存在量が上記条件を満足するような被覆層である場合には、トナー粒子を構成している結着樹脂の熱可塑性が十分に発揮されるためであると思われる。

【0044】本発明において規定する上記のトナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在量(質量%)の測定方法について説明する。

<トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在量の測定方法>測定するトナー粒子をエポキシ樹脂に埋め込んで固めた後、マイクロームによりトナー粒子の超薄切片を作成し、測定用のサンプルとする。このサンプルを、走査型電子顕微鏡写真用のアルミニウム製のサンプル台上にのせ、導電性カーボン粘着シートを用いて固定する。このサンプルについて、上記したトナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在量の測定方法と同様の方法で、ケイ素原子の定量を行った。

【0045】更に、本発明の一連の検討の結果、本発明で使用するトナーにおいては、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在量が4.0質量%以下である場合に、より好ましい効果が得られることがわかった。そして、かかる構成は、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層中のケイ素化合物中に、有機置換基を有するものを使用することにより達成され易く、このことによってトナーの耐久性を更に向上することができることもわかった。これは、おそらく、上記被覆層中のケイ素化合物中に有機置換基を有するものを使用すると、形成された被覆層に有機鎖の柔軟性が加わって、その結果、優れた耐久性が達

成されたものと考えている。

【0046】即ち、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層中のケイ素化合物に有機置換基がある場合には、トナーの粒子表面における炭素原子の存在量が上昇する、換言すれば、炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計を100%とした場合のケイ素原子の存在量が減少すると考えられるが、本発明者らが、トナーの粒子表面のケイ素原子の存在量とトナーの耐久性とを比較検討した結果、トナーの粒子表面のケイ素原子の存在量が、炭素原子、酸素原子及びケイ素原子の存在量の総計を100%とした場合に4.0質量%以下にある場合に、形成される被覆層の耐久性がより高くなり、これによって本発明で使用するトナーの耐久性を更に向上させることが可能となることがわかった。

【0047】本発明で使用するトナーの製造方法においては、少なくとも結着樹脂と着色剤からなる母体となるトナー粒子を作成し、その表面に、後述するような方法で、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を形成させる。このトナー粒子としては、従来より知られている、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、必要に応じて各種の添加剤が含有されたトナー粒子であればいずれのものでもよい。即ち、本発明で使用するトナー粒子は、結着樹脂その他の任意成分とからなるトナー用組成物を混練後、混練物を冷却した後、粉碎して得られる所謂粉碎法トナーであってもよいし、或いは、結着樹脂となる重合性単量体を重合して得られる所謂重合法トナーであってもよい。しかしながら、本発明で使用するトナーにあっては、トナー粒子の形状が不定形であると、トナー粒子同士の摩擦によって、その表面に形成した上記の被覆層が劣化し易くなるため、トナー粒子として、トナーの形状係数SF-1が1.0~1.4の範囲内にある球形のトナー粒子を用いる。尚、かかる球形のトナー粒子は、粉碎法によって製造されたトナー粒子を球形化することにより、或いは、重合法によってトナー粒子を製造することにより容易に得ることができる。

【0048】本発明の少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層の代表的な製造例としては、一般に、ゾルゲル法と呼ばれている手法の応用を挙げることができる。以下、このゾルゲル法による製造例について説明する。ゾルゲル法は、一般的には、平面状の金属化合物重縮合膜や、個体状の金属化合物重縮合体を製造する手法として知られており、この手法によって生成される金属化合物の膜を、一般にゾルゲル膜と呼んでいる。

【0049】このゾルゲル膜は、具体的には、シランアルコキサイドに代表されるケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成され、その表面に、nmオーダーの微細な凹凸が観察される膜である。本発明者らは、鋭意検討

した結果、このゾルゲル膜をトナーの粒子表面に設けることによって、従来のトナーで行なわれているように外添剤を用いなくても、十分な帯電量を付与でき、且つ、耐久によるトナーの性能低下が生じにくいトナーが得られることを発見した。

【0050】トナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を形成する第1の方法としては、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有するトナー粒子の外部から、トナー粒子の表面にケイ素化合物の重縮合物を堆積させて、トナー粒子の表面に上記被覆層を形成する方法がある。

【0051】具体的には、シランアルコキサイドを溶解させた水又は水性媒体中に、母体となるトナー粒子を分散させた後、この分散溶液を、アルカリを加えてある水又は水性媒体に滴下する方法がある。この方法によると、トナー粒子が含有されている分散溶液中に溶解していたシランアルコキサイドが、アルカリの存在下で加水分解及び重縮合を起こし、徐々に不溶化していき、更に、疎水性相互作用からトナー粒子の表面に堆積することになる。この結果、トナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層が形成される。更に、前述した分散重合によるトナー粒子を用いる場合には、母体となるトナー粒子の重合終了後の反応系を室温まで冷却した後、この中にシラン化合物を溶解させてトナー分散液として用いることもできる。

【0052】上記で使用する水性媒体としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールの如きアルコール類が用いられるが、これらの溶媒の有機性が高くなるとシランアルコキサイドの重縮合物の溶解性が高まり、トナー粒子表面にシランアルコキサイドの重縮合物が堆積し難くなる。従って、上記の水性媒体としては、メタノール又はエタノールを用いることが好ましい。

【0053】トナー粒子の表面に、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を形成する第2の方法としては、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、且つ、ケイ素化合物を内蔵させてあるトナー粒子を、水、又は、水性溶媒と水との混合溶媒中に分散することによって、トナー粒子表面でケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行なわせて、上記被覆層を形成する方法がある。

【0054】上記の方法においては、トナー粒子が、水、又は、水性溶媒と水との混合溶媒中に分散されると、トナー粒子中に内在させたケイ素化合物がトナー粒子の表面で水と接触し、加水分解を受ける。つまり、ゾルゲル反応がトナー粒子の表面近傍でのみで進行することになる。又、反応終了後に、アルコール等の溶媒で洗浄すれば、トナー粒子の内部に残っている未反応のケイ

10

20

30

40

50

素化合物を除去することができる。この結果、トナー粒子表面に選択的にケイ素化合物の重縮合物が存在することになり、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層であって、且つ、トナーの粒子表面のケイ素原子の存在量がトナーの粒子内部における存在量よりも多い被覆層を形成することができる。

【0055】ここで、水性溶媒とは、水に溶解し得る溶媒をいい、上記の方法において好適な、トナー粒子を分散させる際に使用する水性溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、及びこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0056】ケイ素化合物をトナー粒子中に予め内在させる方法としては、トナー粒子の製造時に混在させてもよいし、或いは母体となるトナー粒子を従来の手法で作製した後、得られた粒子中に導入してもよい。この場合に、母体となるトナー粒子を作製した後に、ケイ素化合物をトナー粒子中に導入する方法としては、水、或いは水と水性媒体の混合媒体中で、ケイ素化合物を母体となるトナー粒子に膨潤させる方法が有効である。具体的には、下記に挙げるような方法が挙げられる。

【0057】具体的には、例えば、ケイ素化合物が溶解しない液媒体中、代表的には水に、母体となるトナー粒子とケイ素化合物とを分散させる方法がある。このようにすると、液媒体中に僅かに溶解したケイ素化合物が、液媒体中を拡散してトナー粒子に吸収される、若しくは分散されたケイ素化合物とトナー粒子とが物理的に接触することによってケイ素化合物がトナー粒子中に吸収されて、ケイ素化合物をトナー粒子中に導入することができる。この際には、ケイ素化合物を液媒体中に安定に分散させるために、界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤としては、従来公知の一般的なものを使用することができる。

【0058】このとき、トナー粒子の分散液とケイ素化合物の分散液を別々に調製して両者を混合する場合に、ケイ素化合物の分散液をトナー粒子の分散液に加えるようにすると、トナー粒子の合着が起こり易く、反応前のトナー粒子と比較して、粒度分布のブロードなトナーとなってしまうので好ましくない。その結果、得られるトナーが、摩擦帯電量分布がブロードとなり、画像の飛び散りが多くみられる等の不具合を生じるものとなり易い。従って、トナー粒子の分散液とケイ素化合物の分散液を別々に調製して両者を混合する場合には、トナー粒子の分散液を、ケイ素化合物の分散液に加える手法がより好ましい。

【0059】トナー粒子の表面に被覆層を形成して本発明で使用するトナーとした後に、被覆層を形成する前のトナー粒子が有する粒度分布を保つためには、ケイ素化合物を水の如き液媒体に分散させる際に、個々のトナー粒子に対するケイ素化合物をできるだけ小さい液滴まで

分散させることがより好ましい。更に、その方法としては、高速攪拌器等による機械的な攪拌させる手法や、超音波分散器等を用いて微分散させる等の手法を用いることが好ましい。

【0060】このように、ケイ素化合物をトナー粒子中に膨潤させて内在させる場合に、膨潤速度を高める等の補助的な目的から、ケイ素化合物とその他の難水溶性溶媒を併用して、トナー粒子中にケイ素化合物を膨潤させることもできる。この際に使用する難水溶性溶媒としては、用いるケイ素化合物より親水性が高い溶媒で、且つ、水に難溶性の溶媒ならどのような溶媒でもよい。具体的には、例えば、酢酸イソペンチル、酢酸イソブチル、酢酸メチル、酢酸エチル等が挙げられる。これらの難水溶性溶媒を用いる場合には、ケイ素化合物の重縮合反応の開始以降のいずれかの段階で、この難水溶性溶媒を蒸発させたり、疎水性媒体中にトナー粒子を投入することによって疎水性媒体中に難水溶性溶媒を溶解させる等して、トナー粒子中から除去することが必要となる。上記の操作を行えば、トナー粒子中に残存している未反応ケイ素化合物をも除去することもできる。

【0061】更に、母体となるトナー粒子に、ケイ素化合物を膨潤させて内在させる他の方法としては、ケイ素化合物が溶解する液媒体、代表的にはアルコールに、トナー粒子を分散させ、ケイ素化合物の溶解性を下げることによりケイ素化合物をトナー中に導入する方法がある。ケイ素化合物の溶解性を下げる手法としては、例えば、温度を下げたり、ケイ素化合物が溶解する液媒体に可溶で、且つ、ケイ素化合物を溶解しない液媒体を徐々に加える方法等が挙げられる。後者の方法としては、具体的には、例えば、メタノール等の低分子量アルコールにケイ素化合物を溶解し、母体となるトナー粒子を分散させた後、水を徐々に加え、ケイ素化合物の溶解性を下げ、該ケイ素化合物をトナー粒子中に膨潤させて内在させるといった方法が挙げられる。

【0062】以上のように、ケイ素化合物を溶解させて、ケイ素化合物をトナー粒子の内部に導入する方法を用いる場合にあっては、加水分解後のシランアルコールの溶解性が高いと、トナー粒子の表面から媒体中にシランアルコールが溶け出し、溶け出したシランアルコール同士が単独で粒子を形成する場合があるため、ケイ素化合物を加水分解して得られるシランアルコールが難溶性であるような媒体を選択する必要がある。

【0063】ケイ素化合物が膨潤状態にある母体となるトナー粒子表面で、ケイ素化合物の重縮合反応を進行させる場合における攪拌速度は、系内の粒子濃度、系の大きさ、ケイ素化合物の膨潤量等によって異なるが、あまり遅過ぎても速過ぎても粒子同士が合着を起こし易く、得られるトナーの粒度分布を乱す原因となり得るため、速度は、適宜に調節することが必要である。又、上記した場合においては、母体となるトナー粒子を難水溶性媒

体中に安定に分散させるために、一般的な界面活性剤や高分子分散剤、固体分散剤等を用いてもよい。

【0064】本発明で使用するトナーにおいて、トナー粒子表面に形成される、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層は、具体的には、上記のような方法によってシランアルコキサイド等のケイ素化合物を加水分解した後、重縮合させることによって得られるケイ素化合物の重縮合物からなる被覆層である。上記の反応は基本的には室温で進行する。

【0065】上記のような膜状の重縮合物を得るには、一分子中に少なくとも2つの加水分解、重縮合基を具備するケイ素化合物を1種以上用いる必要がある。但し、一官能化合物を併用することもできる。従って、本発明において、少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を形成する際に用いることのできるケイ素化合物としては、以下のようものが挙げられる。

【0066】二官能以上のシラン系アルコキサイドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、トリエトキシクロロシラン、ジ-*n*-ブトキシジアセトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラキス(2-メタクリロキシエトキシシラン)シラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)エチレン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)1,7-オクタジェン、2,2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、(クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン、1,3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-(メタクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン、1,7-オクタジエニルトリエトキシシラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、テトラキス(エトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-メタクリロキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシランが挙げられる。

【0067】上記の二官能以上のシラン系アルコキサイドと併用することのできる一官能のシラン系アルコキサ

イドとしては、例えば、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、*o*-アクリロキシ(ポリエチレンオキシ)トリメチルシラン、アクリロキシトリメチルシラン、1,3-ビス(メタクリロキシ)-2-トリメチルシロキシプロパン、3-クロロ-2-トリメチルシロキシプロパン、(シクロヘキセニロキシ)トリメチルシラン、メタクリロキシエトキシトリメチルシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシランが挙げられる。

10 【0068】更に、シランアルコキサイド以外のゾルゲル反応性化合物として、例えば、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシラザン等のアミノシランを用いることもできる。これらのゾルゲル反応性化合物は単独で用いても、或いは2種類以上を複合して用いてもよい。

【0069】一般的に、ゾルゲル反応では、反応媒体の酸性度によって生成するゾルゲル膜の結合状態が異なることが知られている。具体的には、媒体が酸性である場合には、 H^+ がアルコキシ基(=OR基)の酸素に親電子的に付加してアルコールとして脱離する。次に、水が求核的に攻撃し、ヒドロキシ基に置換される。この際、媒体中の水の含有率が少ないときには特にヒドロキシ基の置換反応が遅いので、シランに付いたアルコキシ基のすべてが加水分解する前に重縮合反応が生じ、比較的容易に、一次元的な線状高分子や二次元的な高分子が生成し易い。

【0070】他方、媒体がアルカリ性であると、 OH^- による求核置換反応によりアルコキシ基が容易にシランアルコールに変化する。特に、同一シランに3個以上のアルコキシ基を有するケイ素化合物を用いた場合には、重縮合は3次元的に生じて、3次元の架橋結合の多い重合体、つまり強度の高いゾルゲル膜が生成される。又、反応も短時間で終了する。従って、母体となるトナー粒子の表面にゾルゲル膜を形成するには、アルカリ性の下でゾルゲル反応を進めることが好ましく、具体的には、pH9以上のアルカリ性下で反応を進めることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れたゾルゲル膜を形成することができる。又、上記したゾルゲル反応は、基本的には室温でも進行するが、加熱によって反応が促進するので、必要に応じて反応系に熱を加えてもよい。

【0071】次に、本発明の少なくともケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成される被覆層を形成するための母体となるトナー粒子の製造方法について説明する。重合法によって母体となるトナー粒子を製造する場合に用いることのできる重合性単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ

ル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジアミノメチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジル、クロトン酸、イソクロトン酸、アシッドホスホキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、アクロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸系単量体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、 β -クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*p*-メチルフェニルエーテル、*p*-クロロフェニルエーテル、*p*-ブロムフェニルエーテル、*p*-ニトロフェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテル、ブタジエン等のビニルエーテル系単量体、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル等の二塩基酸系単量体、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*N*-ビニルイミダゾールの如き複素環系単量体等を挙げることができる。これらの単量体は単独で用いても、或いは2種以上を組み合わせ用いてもよく、好ましい特性が得られるように、任意に組み合わせることによって好適な重合体組成を選択することができる。

【0072】更に、分散重合法で母体となるトナー粒子を作成する場合に用いることのできる重合溶媒（重合性単量体は溶解するが、その重合体は溶解しない溶媒）としては、重合によって得られる生成物（重合体）が重合の進行に伴って析出してくるものが使用できる。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘブタノール、2-ヘブタノール、3-ヘブタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等の直鎖若しくは分枝鎖の脂肪族アルコール類、ブタン、2-メチルブタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチ

ルブタン、ヘブタン、*n*-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、*p*-メンタン、ビシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素のほか、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、脂肪酸類、エステル類、含硫黄化合物類、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0073】更に、分散重合において使用できる高分子分散剤としては、具体的には、例えば、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ヒドロキシスチレン-ビニルエーテル若しくはビニルエステルの共重合体、ポリメチルメタクリレート、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ビニルエーテル共重合体、具体的には、例えば、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、ポリビニルアセタール、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、アルキル化セルロース、ヒドロキシアルキル化セルロース、具体的には、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート樹脂、若しくはそれらの混合物、或いは上述の高分子化合物を形成する単量体を任意の比率で使用して形成可能な共重合体を挙げることができる。

【0074】本発明で使用するトナーは、トナーの構成成分として、高分子量成分若しくはゲル成分を含有させることによって、オフセット防止等、熔融粘度特性を必要に応じて調節することが可能となる。このような成分の導入は、重合性の2重結合を、一分子当たり2個以上有する架橋剤を使用することによって達成される。かかる架橋剤としては、具体的には、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、*N*, *N*

ージビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルフォンの化合物を挙げることができる。

【0075】これらは、単独で、或いは2種類以上を適宜に混合して使用することができる。又、これらの架橋剤は、重合性単量体に予め混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。本発明において使用されるこれらの架橋剤の濃度としては、製造される重合体の分子量、分子量分布等を考慮して適宜調節することができるが、使用する重合性単量体の総量の0.01～5質量%の範囲であることが好適である。

【0076】又、粉砕法でトナー粒子を製造する場合に用いることのできる結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリー p -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレンー p -クロルスチレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンー α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体の如きスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。架橋されたスチレン系共重合体及び架橋されたポリエステル樹脂も好ましい結着樹脂である。本発明で使用するトナーにおいては、溶融時のオフセットを防止するために、結着樹脂にゲル分を含有させることもできる。

【0077】母体となるトナー粒子を構成する着色剤としては、任意の顔料や染料を用いることができ、その両者を併用することもできる。用いられる黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、18

1、191が好適に用いられる。

【0078】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

1. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0079】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0080】これらの着色剤は、単独又は混合して使用することもでき、更には固溶体の状態で用いることもできる。着色剤の添加量は、磁性体を用いた場合には結着樹脂100質量部当たり40～150質量部添加することが好ましく、その他の着色剤を用いた場合には、結着樹脂100質量部当たり5～20質量部添加することが好ましい。

【0081】又、本発明で使用するトナーには、荷電制御剤が必要に応じて添加されていてもよい。この場合には、従来公知のいかなる荷電制御剤でも用いることができるが、トナーの帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤を用いることが好ましい。具体的には、ネガ系の荷電制御剤としては、例えば、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の金属化合物；スルホン酸、カルボン酸を側鎖にもつ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーン等を用いることが好ましい。ポジ系の荷電制御剤としては、例えば、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等を用いることが好ましい。これらの荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して、0.5乃至10質量部の範囲で添加することが好ましい。

【0082】次に、本発明で使用する二成分系現像剤のもう一つの構成成分である磁性キャリアについて説明する。本発明においては、個数平均粒径が5～100 μm であり、その比抵抗が25～500V印加時に $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、更に、磁性キャリア粒子の1キロエルステッドにおける磁化の強さが40～250 emu/cm^3 である磁性キャリアを使用する。前記したように、このような磁性キャリアとしては、磁性体分散型の樹脂キャリアや、表面をコートしたフェライト等

の磁性体単体の磁性キャリアを使用することができるが、より簡便に上記した高い比抵抗と低磁気力を合わせ持ち、しかも、その特性を恒久的に維持できるようにするためには、熱硬化型のバインダー樹脂を用い、熱硬化性のバインダー樹脂と金属酸化物とで形成し、且つ、直接重合法によって得られた磁性キャリアを使用することが好ましい。

【0083】以下、この方法について説明する。上記した磁性キャリア粒子の好ましい形態である磁性体分散型樹脂キャリア粒子を得る方法としては、バインダー樹脂のモノマーと、少なくとも磁性微粉体を含む金属酸化物とを混合、重合して、直接磁性キャリアを得る方法が挙げられる。このときの重合に用いられるモノマーとしては、トナーを形成する場合に例示したビニル系モノマーの他に、エポキシ樹脂の出発原料となるビスフェノール類とエピクロルヒドリン、フェノール樹脂の出発原料となるフェノール類とアルデヒド類、尿素樹脂の出発原料となる尿素とアルデヒド類、メラミン樹脂の出発原料となるメラミンとアルデヒド類等が用いられる。例えば、熱硬化系のフェノール樹脂をバインダー樹脂として、本発明で使用する磁性キャリア粒子を製造する場合には、水性媒体中で、原料となるフェノール類とアルデヒド類とを塩基性触媒の存在下、金属酸化物、好ましくは親油化処理した金属酸化物を入れて混合して重合させることによって製造し得る。

【0084】更に、本発明においては、上記のようにして形成される磁性キャリア粒子を、トナーの帯電量に合わせて適宜に選択したコート樹脂によってコートし、本発明の二成分系現像剤が最適な帯電性及び帯電量を有するものとなるようにすることが好ましい。

【0085】上記で使用するコート樹脂としては、絶縁性樹脂を好適に使用することができる。絶縁性樹脂としては熱可塑性の樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよい。具体的には例えば熱可塑性の樹脂としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリレートといった芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニ

レンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂を挙げることができる。

【0086】又、かかる硬化性樹脂としては、具体的には例えば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、具体的には例えば無水マレイン酸-テレフタル酸-多価アルコールの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリブタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。上述した樹脂は、単独でも使用できるがそれぞれを混合して使用してもよい。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させてもよい。

【0087】上記した磁性体分散型の樹脂キャリアを製造する際に使用する磁性体微粒子としては、 $MO \cdot Fe_2O_3$ 又は MFe_2O_4 の一般式で表されるマグネタイト、フェライト等を好ましく用いることができる。ここで、Mは2価或いは1価の金属であり、例えば、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Mg、Zn、Cd、Li等が挙げられる。尚、Mは単独でも複数の金属であってもよい。具体的な磁性体微粒子としては、例えばマグネタイト、 γ -酸化鉄、Mn-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Ca-Mg系フェライト、Li系フェライト、Cu-Zn系フェライト等を使用できる。

【0088】更に、上記の磁性金属酸化物の他に、磁性体分散型の樹脂キャリアを製造する際の材料として、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb等の金属を単独或いは複数用いた非磁性の金属酸化物を使用することができる。具体的には例えば、非磁性の金属酸化物として Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 系等を使用することができる。

【0089】本発明において使用する上記のような材料から形成される磁性キャリアとしては、好ましい画像を形成し得る現像剤とするために、個数平均粒径が5~100 μm の範囲であるものを使用する。

【0090】磁性キャリアの粒径が5 μm 未満である場合には、キャリア粒子のもつ磁気力が小さすぎて、キャリア付着を防ぐことができない。又、磁性キャリアの粒径が100 μm よりも大きいと、トナーに対するシェアが大きくなって、本発明で使用するトナーのトナー粒子表面に形成されている被覆層を破壊してしまう。本発明

で使用する磁性キャリアの比抵抗は、25V～500V印加時において $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とするが、これよりも比抵抗が低い場合、本発明で使用する表面抵抗の低い感光体を用いた場合に、現像バイアスの注入によるカブリやキャリア付着等を防ぐことができない。又、本発明で使用する磁性キャリアの1キロエルステッドにおける磁化の強さは $40 \sim 250 \text{emu/cm}^3$ であることを特徴とする、即ち、磁化の強さが 40emu/cm^3 未満である場合は、キャリア付着が問題となり、磁化の強さが 250emu/cm^3 よりも大きい場合には、トナーに対するシェアが大きくなって、本発明で使用するトナーのトナー粒子表面に形成されている被覆層を破壊してしまうことが生じる。

【0091】ここで、本発明で使用する磁性キャリアの比抵抗の測定は、 $\phi 20 \text{cm}$ の筒状セラミックス製セルにキャリア粒子を充填し、該充填キャリア粒子に接するように上下から白金電極を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を抵抗測定装置（ヒューレットパッカード社製4140BpAMATER）にて測定することにより比抵抗を求める方法を用いた。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリア粒子と電極との接触面積約 2.3cm^2 、厚み約 2mm 、上部電極の荷重 180g とした。

【0092】本発明で使用する磁性キャリアの磁気特性は、理研電子（株）社製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-30を用いて測定した。即ち、キャリア粉体の磁気特性値は、1キロエルステッドの外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアは円筒状のプラスチック容器に十分密になるようにパッキングした状態に作製する。この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ（ emu/g ）を求める。次いで、キャリア粒子の真比重を乾式自動密度計アキュピック1330（島津製作所（株）社製）により求め、磁化の強さ（ emu/ *
組成（1）

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート単量体
- ・カーボンブラック
- ・サリチル酸金属化合物
- ・離型剤

【0098】続いて、上記の重合体微粒子0.9質量部をメタノール5.0質量部に分散し、その後、ケイ素化合物として、テトラエトキシシラン0.5質量部、メチルトリエトキシシラン0.3質量部を溶解させ、更に、50質量部のメタノールを添加して重合体微粒子が分散されている分散液を得た。続いて、これに、28質量%の NH_4OH 水溶液10質量部に対して100質量部のメタノールを添加した溶液を滴下しながら加え、室温で48時間攪拌することにより、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜を、重合体微粒

*g)に真比重を掛けることで、本発明で使用した単位体積あたりの磁化の強さ（ emu/cm^3 ）を求めた。

【0093】本発明で使用する磁性キャリアの粒径は、走査型電子顕微鏡（100～5000倍）によりランダムに粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上のキャリア粒子を300個以上抽出し、ニレコ社（株）製の画像処理解析装置Luzex 3により、水平方向フェレ径をもってキャリア粒径とし、個数平均粒径を算出した。

【0094】

10 【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、実施例によって制限されるものではない。先ず、下記のようにして実施例及び比較例で使用するトナー1～8、及び磁性キャリア1～4を作製した。

【0095】＜トナーの製造＞

〔トナー1〕予め、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中にイオン交換水900質量部とポリビニルアルコール100質量部を添加し、回転数字を1,200rpmに調整し、60℃に加熱して水系媒体を調製した。

20 【0096】一方、下記の組成（1）を混合し、60℃に加熱した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて回転数12,000rpmにて攪拌して、重合性単量体組成物（以下、モノマー分散液と呼ぶ）を調製した。更にこれに、重合開始剤である2,2-アゾビスイソブチロニトリル3質量部を溶解した後、上記水系媒体中に投入し、60℃、窒素気流下でTK式ホモミキサーにて10,000rpmで10分間攪拌し、その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ80℃に昇温し、10時間反応させて重合させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥してトナー粒子の母体となる重合体微粒子を得た。

【0097】

- 92質量部
- 22質量部
- 10質量部
- 1質量部
- 20質量部

子の表面に堆積させた。反応終了後に、得られた粒子を精製水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄した後、粒子を濾別、乾燥することにより、母体となる重合体微粒子の表面に、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される被覆層によって被覆されているトナー1を得た。

【0099】得られたトナー1の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は $6.53 \mu\text{m}$ であった。又、その形状係数 $SF-1$ は1.05であり、形状係数 $SF-2$ は1.20であった。又、このトナー1を構成

しているトナー粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約40nm直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、トナー粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナー1を構成しているトナー粒子表面には、被覆層が形成されていることを確認できた。

【0100】更に、EPMAにより求めた上記のトナー1のトナー粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は3.50質量%であった。同様に、トナー1のトナー粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は0.03質量%であった。よって、トナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の116.67倍であり、トナーの粒子内部にケイ素化合物の重縮合物は殆ど存在していないことがわかった。更に、このトナー1を、5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は、3.11質量%であった。そこで、界面活性剤による洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率を算出したところ、11.14%であった。よって、トナー1を構成しているトナー粒子表面に形成されている被覆層は、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認された。

【0101】[トナー2]モノマー分散液として、トナー1で使用したモノマー分散液の組成中に、更に、ケイ素化合物として20質量部のテトラエトキシシランを加えたものを用い、且つ、その系内にNH₄OH水溶液を加えて、重合反応温度を77℃にし、該モノマー分散液をアルカリ性にする以外はトナー1を製造した際の重合方法と同一の手法によって重合を行なった。このようにすることで、重合微粒子の製造時に、該粒子中に内在されるケイ素化合物が、熱によりゾルゲル反応を起こし易くなる。その後、多量のエタノールで洗浄して粒子内部の未反応のテトラエトキシシランを除去し、更に濾別、乾燥することによって、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜が、母体となる重合微粒子の表面に設けられたトナー2を得た。

【0102】得られたトナー2の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は6.45μmであった。又、その形状係数SF-1は1.08であり、形状係数SF-2は1.40であった。又、このトナー2を構成しているトナー粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約40nm直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、トナー粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナー2を構成しているトナー粒子表面には、被覆層が形成されていることを確認できた。

【0103】又、EPMAにより求めた上記のトナー2の粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は12.54質量%であった。同様に、トナー2を構成しているトナー粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は3.2

1質量%であった。よって、トナー2を構成しているトナー粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナー粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の3.91倍であり、トナー2を構成しているトナー粒子内部にも、ケイ素化合物の重縮合物が存在していることが確認された。更に、このトナー2を5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は10.57質量%であった。そこで、界面活性剤洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率を算出したところ15.71%であった。よって、上記で得られたトナー2を構成しているトナー粒子表面に形成されている被覆層は、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認できた。

【0104】[トナー3]トナー1の製造の際に用いたトナー粒子の母体となる重合体微粒子2.5質量部をメタノール4.1質量部に分散させた後、ケイ素化合物として、0.3質量部のテトラエトキシシランを溶解し、更に40質量部のメタノールを添加した。次いで、この重合体微粒子が分散されている分散液を、28質量%のNH₄OH水溶液10質量部に対して100質量部のメタノールを混合したアルカリ性の溶液中に滴下しながら加え、室温にて48時間攪拌することによって、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜を、母体となる重合体微粒子の表面に堆積させた。反応終了後に、得られた重合体微粒子を精製水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄した後、粒子を濾別、乾燥することにより、重合体微粒子の表面に、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される被覆層によって被覆されているトナー3を得た。

【0105】得られたトナー3の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は6.35μmであった。又、その形状係数SF-1は1.06であり、形状係数SF-2は1.18であった。又、このトナー3を構成しているトナー粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約40nm直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、トナー粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナー3を構成しているトナー粒子表面には、被覆層が形成されていることを確認できた。

【0106】又、EPMAにより求めた上記のトナー3のトナー粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は1.58質量%であった。同様に、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は0.05質量%であった。よって、トナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の31.60倍であり、トナーの粒子内部にケイ素化合物の重縮合物は殆ど存在していないことがわかった。更に、このトナー3を、5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は1.35質量%であった。そこで、界面

活性剤による洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率を算出したところ 14.56% であった。よって、上記で得たトナー 3 を構成しているトナー粒子表面に形成されている被覆層は、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認された。

【0107】〔トナー 4〕四つ口フラスコに、窒素置換*

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート
- ・ベンゾイルパーオキシド
- ・ジビニルベンゼン

該重合体を水洗した後に、温度を 65℃ に保ちつつ減圧環境にて乾燥して結着樹脂を得た。

【0108】上記で得られた樹脂を 90 質量部、カーボンブラックを 10 質量部、サリチル酸金属化合物 5 部、離型剤 3 質量部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。次に、この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗砕し 1mm メッシュパスのトナー組成物の粗砕物をえた。更に、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径 20~30 μm まで粉碎を行った後、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行った後、熱機械的衝撃力によって粒子の表面処理を行い球形化し、多段分割級機により分級をして母体となる粉碎樹脂粒子を得た。

【0109】続いて、上記の粉碎樹脂粒子 1.0 質量部をメタノール 5.0 質量部に分散し、その後、ケイ素化合物として、テトラエトキシシラン 0.5 質量部、メチルトリエトキシシラン 0.3 質量部を溶解させ、更に、50 質量部のメタノールを添加した。続いて、これに、28 質量% NH₄OH 水溶液 10 質量部に対し 100 質量部のメタノールを添加した溶液を滴下しながら加え、室温で 48 時間攪拌することにより、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜をトナー粒子の表面に堆積させた。反応終了後に、得られた粒子を精製水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄した後、粒子を濾別、乾燥することにより、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される被覆層によって被覆されているトナー 4 を得た。

【0110】上記で得られたトナー 4 の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は 6.75 μm であった。又、その形状係数 SF-1 は 1.12 であり、形状係数 SF-2 は 1.58 であった。

【0111】このトナーの粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約 40 nm 直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、このトナーの粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナーの粒子表面に被覆層が形成されていることが確認できた。更に、E PMA により求めた上記のトナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は 4.20 質量% であった。同様に、トナーの粒子断面に

* した水 180 質量部とポリビニルアルコールの 0.2 質量部水溶液 20 質量部を投入したのちに、下記の処方に加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃ に昇温し同温度に 10 時間保持し重合反応を行った。

92 質量部

22 質量部

1.4 質量部

0.2 質量部

におけるケイ素原子の存在比率は 0.05% であった。よって、トナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の 84.00 倍であり、トナーの粒子内部にケイ素化合物の重縮合物は殆ど存在していなかった。

【0112】更に、このトナー 4 を、5% ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は 4.00% であった。従って、界面活性剤による洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率は 4.76% であった。よって、上記で得たトナーの粒子表面に形成されている被覆層は、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認された。

【0113】〔トナー 5〕トナー 1 の製造の際に用いたトナー粒子の母体となる重合体微粒子 1.0 質量部をメタノール 4.1 質量部に分散させた後、ケイ素化合物として、2.4 質量部のテトラエトキシシランを溶解し、更に 40 質量部のメタノールを添加した。次いで、この重合体微粒子が分散されている分散液を、28 質量% の NH₄OH 水溶液 10 質量部に対して 100 質量部のメタノールを混合したアルカリ性の溶液中に滴下しながら加え、室温にて 24 時間攪拌することによって、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜を、母体となる重合体微粒子の表面に堆積させた。反応終了後に、得られた重合体微粒子を精製水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄した後、粒子を濾別、乾燥することにより、重合体微粒子の表面に、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される被覆層によって被覆されているトナー 5 を得た。

【0114】得られたトナー 5 の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は 6.35 μm であった。又、その形状係数 SF-1 は 1.08 であり、形状係数 SF-2 は 1.58 であった。又、このトナー 5 を構成しているトナー粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約 40 nm 直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、トナー粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナー 5 を構成しているトナー粒子表面には、被覆層が形成されていることを確認できた。

【0115】又、E PMA により求めた上記のトナー 5

のトナー粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は5.21質量%であった。同様に、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は0.02質量%であった。よって、トナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の260.50倍であり、トナーの粒子内部にケイ素化合物の重縮合物は殆ど存在してゐないことがわかった。更に、このトナー5を、5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は3.95質量%であった。そこで、界面活性剤による洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率を算出したところ24.18%であった。よって、上記で得たトナー5を構成しているトナー粒子表面に形成されている被覆層は、トナー1~4に比較して弱いものの、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認された。

【0116】トナー6 トナー1の製造で使用した重合体微粒子を、表面に被覆層を形成することなくそのままトナー6とした。上記で得られたトナー6の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は6.42μmであった。又、その形状係数SF-1は1.05であり、形状係数SF-2は1.05であった。

【0117】トナー7 トナー4の製造で使用した粉碎樹脂微粒子100質量部に対して、重量平均粒径40nmの疎水化シリカ微粉体を5質量部添加した後、ヘンシェルミキサーで混合することによって、シリカ微粉末を流動化剤として外添してなるトナー7を得た。

【0118】上記で得られたトナー7の平均粒径を前述*

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート
- ・ベンゾイルパーオキシド
- ・ジビニルベンゼン

該重合体を水洗した後に、温度を65℃に保ちつつ減圧環境にて乾燥して結着樹脂を得た。

【0121】上記で得られた樹脂を90質量部、カーボンブラックを10質量部、サリチル酸金属化合物5部、離型剤3質量部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベントロを吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。次に、この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗砕し1mmメッシュパスのトナー組成物の粗砕物をえた。更に、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20~30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行った後、多段分割級機により分級をして母体となる粉碎樹脂粒子を得た。

【0122】続いて、上記の粉碎樹脂粒子2.5質量部をメタノール5.0質量部に分散し、その後、ケイ素化合物として、テトラエトキシシラン0.2質量部、メチルトリエトキシシラン0.1質量部を溶解させ、更に、50質量部のメタノールを添加した。続いて、これに、

*の方法で測定したところ、重量平均粒径は6.53μmであった。又、その形状係数SF-1は1.11であり、形状係数SF-2は1.22であった。このトナー7を走査型顕微鏡写真で観察したところ、トナー7を構成しているトナー粒子表面には、粒状物が観察されたものの、粒子-粒子間に多数の間隙が存在しており、膜状物とはなっていないかった。更に、このトナー粒子断面の透過型電子顕微鏡写真を観察をしたところ、トナー粒子表面に、所々粒子の存在や連続的な層が確認できるものの、連続的な層は確認されなかった。

【0119】EPMAにより求めた上記のトナー7を構成しているトナー粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は0.58質量%であった。同様に、トナー7を構成しているトナー粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は0.00%であった。更に、このトナー7を5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面のケイ素原子の存在比率は0.08質量%であった。そこで、界面活性剤洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率を算出したところ、86.21%であった。よって、このトナー7は界面活性剤洗浄によるケイ素の減少率が高く、表面のものは固着層とは認められなかった。

【0120】トナー8 四つ口フラスコに、窒素置換した水180質量部とポリビニルアルコールの0.2質量部水溶液20質量部を投入したのちに、下記の処方に加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、80℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行った。

92質量部

22質量部

1.4質量部

0.2質量部

28質量%NH₄OH水溶液10質量部に対し100質量部のメタノールを添加した溶液を滴下しながら加え、室温で48時間攪拌することにより、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される膜をトナー粒子の表面に堆積させた。反応終了後に、得られた粒子を精製水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄した後、粒子を濾別、乾燥することにより、少なくともケイ素化合物の重縮合物を含む粒子から構成される被覆層によって被覆されているトナー8を得た。

【0123】上記で得られたトナー8の粒径を前述の方法で測定したところ、重量平均粒径は6.56μmであった。又、その形状係数SF-1は1.41であり、形状係数SF-2は1.35であった。

【0124】このトナーの粒子表面を走査型顕微鏡写真で観察したところ、該トナーの粒子表面に約40nm直径の微細な粒状凹凸を有する被覆層が観察された。更に、このトナーの粒子断面の透過型電子顕微鏡写真観察から、このトナーの粒子表面に被覆層が形成されている

ことが確認できた。更に、EPMAにより求めた上記のトナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は1.64質量%であった。同様に、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率は0.02%であった。よって、トナーの粒子表面におけるケイ素原子の存在比率は、トナーの粒子断面におけるケイ素原子の存在比率の82.00倍であり、トナーの粒子内部にケイ素化合物の重縮合物は殆ど存在していなかった。

【0125】更に、このトナー8を、5%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄した後のトナー粒子表面の*10

表1: トナー1~8の性状

トナー	トナーの粒度分布及び形状			Si存在量(質量%)			洗浄前後のSi減少率(%)	ソルゲル膜の形成
	重量平均粒径(μm)	SF-1	SF-2	粒子断面	粒子表面Si ₁	洗浄後Si ₂		
1	6.53	1.05	1.20	0.03	3.50	3.11	11.14	有り
2	6.45	1.08	1.40	3.21	12.54	10.57	15.71	有り
3	6.35	1.06	1.18	0.05	1.58	1.35	14.56	有り
4	6.75	1.12	1.58	0.05	4.20	4.00	4.76	有り
5	6.35	1.08	1.58	0.02	5.21	3.95	24.18	有り
6	6.42	1.05	1.05	—	—	—	—	無し
7	6.53	1.11	1.22	0.00	0.58	0.08	86.21	無し
8	6.56	1.41	1.35	0.02	1.64	1.54	6.10	有り

$$\text{洗浄前後のSi減少率(}\%) = (1 - \text{Si}_2/\text{Si}_1) \times 100$$

【0127】<磁性キャリアの製造>

【磁性キャリア1】フェノール12.0質量部、ホルマリン溶液（ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水）7.1質量部、親油化処理されたマグネタイト（粒径0.24μm、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）51質量部、親油化処理されたヘマタイト（粒径0.60μm、比抵抗 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）34質量部を混合した。ここで用いたマグネタイト及びヘマタイトの親油化は、夫々の金属酸化物の重量に対して0.4質量%のチタネート系カップリング剤（イソフロヒルトリイソステアロイルチタネート）を、100℃、0.5時間の条件で混合撹拌することによって行った。

【0128】上記混合材料及び塩基性触媒として28%アンモニア水、更に水をフラスコに入れ、撹拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させ、その後、30℃まで冷却し、100質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下（5mmHg以下）、180℃で乾燥して、マグネタイトとヘマタイトとをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコアを得た。

【0129】得られたコア粒子の表面に熱硬化性のシリ

*ケイ素原子の存在比率は1.54%であった。従って、界面活性剤による洗浄前後におけるトナーの粒子表面に存在するケイ素原子の減少率は6.10%であった。よって、上記で得たトナーの粒子表面に形成されている被覆層は、粒状塊同士が固着された状態の層であることが確認された。

【0126】上記のようにして得られたトナー1~8の性状について、表1にまとめて示した。

【表1】

コーン樹脂を以下の方法でコートした。まず、コート樹脂量が0.4質量%になるようトルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させて磁性キャリアコア粒子へのコートを行った。このコートキャリア粒子を180℃で2時間キュアし、その後、多分割分級装置を用いてコートキャリアの分級を行なって、磁性キャリア1を得た。

【0130】得られた磁性キャリア1は、その粒度分布において、個数平均粒径が29.32μmであった。更に、磁性キャリア1の比抵抗を測定したところ、25V印加時において $3.2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500V印加時において $1.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。又、磁性キャリア1の飽和磁化を測定した結果、1キロエルステッドにおける磁化の強さ（ σ_{1000} ）=135emu/cm³であった（磁性キャリア1の真比重は3.49g/cm³）。

【0131】【磁性キャリア2】フェノール12.0質量部、ホルマリン溶液（ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水）6.7質量部、磁性キャリア1の製造で用いた親油化されたマグネタイト（粒径0.24μm、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）85質量部

を混合した。上記材料と、塩基性触媒として28%アンモニア水、更に水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させ、その後、30℃まで冷却し、100質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)、180℃で乾燥して、マグネタイトをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状の金属氧化物分散フェノール樹脂粒子を得た。

【0132】得られた金属氧化物分散フェノール樹脂粒子100質量部と、フェノール0.3質量部、ホルムアルデヒド溶液0.2質量部、親油化処理したヘマトイト3質量部と、28%アンモニア水、水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させた。その後、30℃まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)で50~60℃で乾燥して、球状のキャリアコア粒子を得た。

【0133】上記で得られたキャリアコア粒子の表面に、熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。まず、コート樹脂量が1.0質量%になるようトルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。次に、このコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させてキャリアコア粒子へのコートを行った。このコートキャリア粒子を180℃で2時間キュアし、その後、多分割分級装置を用いてコートキャリアの分級を行って、磁性キャリア2を得た。

【0134】得られた磁性キャリア2は、その粒度分布において、個数平均粒径が31.25μmであった。更に、磁性キャリア2の比抵抗を測定したところ、25V印加時において $2.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500V印加時において $2.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。又、磁性キャリア2の飽和磁化を測定した結果、1キロエルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) = 215emu/cm³であった(磁性キャリア2の真比重は3.42g/cm³)。

【0135】[磁性キャリア3] 第二酸化鉄65質量部、酸化銅19質量部、酸化亜鉛16質量部を、ボールミルにて混合を行った。これを仮焼成した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを焼結し、キャリアコア粒子を得た。

【0136】上記で得られたコア粒子の表面に、熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。まず、コート樹脂量が2.0質量%になるようトルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。次に、このコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させてキャリアコア粒子表面へのコートを行っ

た。このコートキャリア粒子を180℃で2時間キュアし、その後、多分割分級装置を用いてコートキャリアの分級を行って、磁性キャリア3を得た。

【0137】得られたキャリア3は、その粒度分布において、個数平均粒径が29.56μmであった。更に、キャリア粒子の比抵抗を測定したところ、25V印加時において $2.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500V印加時において $1.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。又、キャリア粒子の飽和磁化を測定した結果、1キロエルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) = 280emu/cm³であった(磁性キャリア3の真比重は4.95g/cm³)。

【0138】[磁性キャリア4] フェノール12.0質量部、ホルマリン溶液(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)6.5質量部、親油化されたフェライト(粒径0.24μm、比抵抗 $6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)85質量部を混合した。

【0139】上記混合材料と、塩基性触媒として28%アンモニア水、更に水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させ、その後、30℃まで冷却し、100質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)、180℃で乾燥して、フェライトをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコア粒子を得た。

【0140】次に、上記で得られたキャリアコア粒子の表面に、熱硬化性のシリコン樹脂を以下の方法でコートした。まず、コート樹脂量が1.0質量%になるようトルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。得られたコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させて、コア粒子表面へのコートを行った。このコートキャリア粒子を180℃で2時間キュアし、その後、多分割分級装置を用いてコートキャリアの分級を行って磁性キャリア4を得た。

【0141】得られた磁性キャリア4は、その粒度分布において、個数平均粒径が30.28μmであった。更に、磁性キャリア4の比抵抗を測定したところ、25V印加時において $1.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500V印加時において $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。又、磁性キャリア4の飽和磁化を測定した結果、1キロエルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) = 218emu/cm³であった(磁性キャリア4の真比重は3.50g/cm³)。

【0142】上記のようにして得られた磁性キャリア1~4の性状について、表2にまとめて示した。

【表2】

表2: 磁性キャリア1~5の性状

磁性 キャリア	個数平均粒径 (μm)	比抵抗 $\times 10^{10}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		磁化の強さ σ_{1000} (emu/cm^3)
		25V印加時	500V印加時	
1	29.32	3200	1100	135
2	31.25	2500	2000	215
3	29.56	2100	1100	280
4	30.28	1100	100	218

【0143】<実施例1>上記で得られた磁性キャリア1とトナー1とをトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系現像剤を調製した。トナーの帯電量は $-25.1 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。この二成分系現像剤を用い、表面抵抗 $3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であるネガ帯電性アモルファスシリコン系の感光体を用いた感光ドラムを組み込んだキャノン(株)製フルカラーレーザー複写機CLC5000の改造機で、画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0144】この結果、カブリがなく、細線再現性に優れた画像が得られた。又、画像濃度1.5でのベタ画像における転写効率は99.8%であった。5万枚耐久後の転写効率もほとんど変化していなかった。画像濃度はSPIフィルターを装着したマクベス社製マクベスカラータッカーRD-1255を使用し、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

【0145】転写効率の測定は、以下のようにして行った。まず、印字動作の途中、まだ転写動作がすべて完了していない段階で、装置の運転を停止し、まず、転写前の感光体状のトナー量(A)を測定し、次いで、記録媒体に転写されず感光体上に残ったトナー量(B)を測定した。その後、次式によって、転写効率を算出した。得られた結果を表3にまとめて示した。

【数3】

$$\text{転写効率} = 100 - 100 \times \frac{(B)}{(A)}$$

【0146】<実施例2>前記したキャリア1とトナー2をトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-24.2 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。そして、実施例1と同様に、画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0147】この結果、カブリがなく、細線再現性に優れた画像が得られた。又、画像濃度1.5でのベタ画像における転写効率は99.4%であった。又、5万枚の画像出し耐久試験の結果、耐久後の転写効率も99.0%と、優れた転写性を維持していた。得られた結果を表3にまとめて示した。

【0148】<実施例3>前記したキャリア2とトナー3をトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系

現像剤を得た。トナーの帯電量は $-23.8 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。そして、実施例1と同様に、画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0149】この結果、カブリがなく、細線再現性に優れた画像が得られた。又、画像濃度1.5でのベタ画像における転写効率は98.9%であった。又、5万枚の画像出し耐久試験の結果、耐久後の転写効率も98.7%と、優れた転写性を維持していた。得られた結果を表3にまとめて示した。

【0150】<実施例4>前記したキャリア2とトナー4をトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-24.8 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。そして、実施例1と同様に、画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0151】この結果、カブリがなく、細線再現性に優れた画像が得られた。又、画像濃度1.5でのベタ画像における転写効率は97.3%であった。又、5万枚の画像出し耐久試験の結果、耐久後の転写効率も96.9%と、優れた転写性を維持していた。得られた結果を表3にまとめて示した。

【0152】<実施例5>前記したキャリア2とトナー5をトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-24.0 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。そして、実施例1と同様に、画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0153】この結果、画像濃度が若干薄く、カブリ、細線再現性ともに実施例1~3に劣るものの、実用上問題ない画像が得られた。又、画像濃度1.5でのベタ画像における転写効率は99.3%であった。又、5万枚の画像出し耐久試験の結果、耐久後の転写効率も99.6%と、優れた転写性を維持していた。得られた結果を表3にまとめて示した。

【0154】<比較例1>前記したキャリア1とトナー6をトナー濃度8質量%となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-23.9 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。そして、得られた二成分系現像剤を用いて、実施例1と同様に画像出しテストと多数枚耐久テストを行なった。

【0155】この結果、細線再現性が悪く、初期の画像

濃度 1.5 でのベタ画像における転写効率は 80.2% であり、トナー転写性が悪かった。又、耐久後の転写効率は 79.3% であった。得られた結果を表 3 にまとめて示した。

【0156】＜比較例 2＞前記したキャリア 2 とトナー 7 をトナー濃度 8 質量% となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-25.9 \mu\text{C/g}$ であった。そして、得られた二成分系現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、初期の画像は問題ないレベルであったが、5,000 枚耐久後からカブリ、細線再現性が悪化した。その時のトナー帯電量は $-12.3 \mu\text{C/g}$ になっていた。得られた結果を表 3 にまとめて示した。

【0157】＜比較例 3＞前記したキャリア 1 とトナー 8 をトナー濃度 8 質量% となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-24.2 \mu\text{C/g}$ であった。そして、得られた二成分系現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、細線再現性に劣り、画像濃度 1.5 でのベタ画像における転写効率も 84.2% と悪いレベルであった。得られた結果を表 3 にまとめて示した。

【0158】＜比較例 4＞前記したキャリア 3 とトナー 3 をトナー濃度 8 質量% となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-23.6 \mu\text{C/g}$ であった。そして、得られた二成分系現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、画像濃度がうすく、画像濃度 1.3 でのベタ画像における転写効率も 89.3%、5 万枚耐久後は 85.2% と悪いレベルであった。得られた結果を表 3 にまとめて示した。

【0159】＜比較例 5＞前記したキャリア 4 とトナー 1 をトナー濃度 8 質量% となるように混合し、二成分系現像剤を得た。トナーの帯電量は $-24.0 \mu\text{C/g}$ であった。そして、得られた二成分系現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、初期からカブリ、細線再現性のレベルが悪かった。得られた結果を表 3 にまとめて示した。

【0160】＜実施例 6＞二成分系現像剤として、実施例 1 と同じものを用い、以下に示す感光ドラムと帯電部材を組み込んで、感光ドラムのクリーナを取り除いた CLC500 の改造機を用いて画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。感光ドラムとしてはアルミニウム製の $\phi 80$ のドラム上に以下の機能層を 5 層もった OPC 感光体を用いた。

【0161】アルミ基層側から順に第 1 層は下引き層、第 2 層は正電荷注入防止層、第 3 層は電荷発生層、第 4 層は電荷輸送層であり、第 5 層が電荷注入層である。この電荷注入層は光硬化性のアクリル樹脂に SnO_2 超微粒子、更に接触帯電部材と感光体との接触時間を増加さ

せて、均一な帯電を行うために 4 フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、アンチモンをドーピングし、低抵抗化した粒径約 $0.02 \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を樹脂に対して 70 質量%、更に粒径 $0.25 \mu\text{m}$ の 4 フッ化エチレン樹脂粒子を 20 質量%、分散剤を 1.2 質量% 分散したものである。この感光ドラムの表面抵抗は $2 \times 10^{12} \Omega$ であった。

【0162】又、感光ドラムに対する帯電部材として、比抵抗が $8.7 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 、個数平均粒径は $40.2 \mu\text{m}$ であり、1 キロエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) = 250.5emu/cm^3 であるコートフェライト粒子 (コートフェライト粒子の真比重は 5.02g/cm^3) をマグネットローラに担持させた磁気ブラシを用いた。画像出し試験と 1 万枚耐久試験の結果、カブリもなく、画像は良好であり、キャリア付着も見られなかった。耐久後も大きな変化は見られなかった。本実施例の結果を表 4 に示す。以下の実施例及び比較例の結果も表 4 に示す。

【0163】＜実施例 7＞二成分系現像剤として実施例 2 と同じものを用い、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、実施例 6 と同様に良好な画像が得られた。耐久性能も良好であった。

【0164】＜実施例 8＞二成分系現像剤として実施例 3 と同じものを用い、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、実施例 6 と同様に良好な画像が得られた。耐久性能も良好であった。

【0165】＜実施例 9＞二成分系現像剤として実施例 5 と同じものを用い、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、カブリが実施例 6～8 に比較して少し見られたものの問題ないレベルであり、良好な画像が得られた。耐久性能も良好であった。

【0166】＜比較例 6＞二成分系現像剤として比較例 2 と同じものを用い、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、初期からカブリが多く見られ、1,500 枚耐久後からは、シリカ微粉末が帯電部材に混入したことによると思われる帯電不良に起因するゴーストが見られた。

【0167】＜比較例 7＞二成分系現像剤として比較例 4 と同じものを用い、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、画像濃度が 1.1 と薄く、耐久後も向上することはなかった。

【0168】＜比較例 8＞二成分系現像剤として、トナー 7 とキャリア 4 を用いて、実施例 6 と同様にして画像出しテストと多数枚耐久テストを行った。その結果、カブリがひどく、満足できる画像は得られなかった。又、キャリア付着も多く、キャリアが帯電部材に混入したことによると思われる帯電不良も生じた。

【0169】

* * 【表3】

表3：画像形成条件と評価結果（実施例1～5、比較例1～5）

	二成分系現像剤				評価結果		
	トナー	磁性 キャリア	カブリ	細線 再現性	転写効率(%)		その他
					初期	5万枚後	
実施例1	1	1	◎	◎	99.8	99.6	
実施例2	2	1	◎	◎	99.4	99.0	
実施例3	3	2	◎	◎	98.9	98.7	
実施例4	4	2	◎	○	97.3	96.9	
実施例5	5	2	○	○	99.3	99.6	画像濃度若干薄い
比較例1	6	1	◎	×	80.2	79.3	
比較例2	7	2	◎	○	99.5	96.5	5000枚耐久後よりカブリ、細線再現性×
比較例3	8	1	◎	×	84.2	82.3	
比較例4	3	3	◎	○	89.3	85.2	画像濃度薄い
比較例5	1	4	×	×	98.5	96.3	

【0170】＜評価基準＞

（カブリ）画出し前の普通紙の平均反射率 D_r （%）を東京電色株式会社製デンシトメータTC-6MCによって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s （%）を測定した。カブリ（%）は下記式から算出する。

$$fog(\%) = D_r(\%) - D_s(\%)$$

◎：1.0（%）未満

○：1.0（%）以上3.0（%）未満

×：3.0（%）以上

※【0171】（細線再現性）400dpiの1ライン1スペース画像、1ライン2スペース画像を光学顕微鏡により100倍に拡大して観察し、ラインの均一性を評価した。

◎：優

○：可

×：不可

【0172】

【表4】

※30

表4：画像形成条件と評価結果（実施例6～9、比較例6～8）

	二成分系現像剤				評価結果	
	トナー	磁性 キャリア	カブリ	キャリア 付着	その他	
実施例6	1	1	◎	◎		
実施例7	2	1	◎	◎		
実施例8	3	2	◎	◎		
実施例9	5	2	○	◎		
比較例6	7	2	×	◎	1500枚耐久後、帯電不良によるゴースト発生	
比較例7	3	3	◎	○	画像濃度薄い	
比較例8	7	4	×	×		

【0173】＜評価基準＞

（カブリ）画出し前の普通紙の平均反射率 D_r （%）を東京電色株式会社製デンシトメータTC-6MCによって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s （%）を測定した。カブ

リ（%）は下記式から算出する。

$$fog(\%) = D_r(\%) - D_s(\%)$$

◎：1.0（%）未満

○：1.0（%）以上3.0（%）未満

×：3.0（%）以上

【0174】(キャリア付着)ベタ白画像を画出し、現像部とクリーナ部との間の感光ドラム上の部分を透明な接着テープを密着させてサンプリングし、5cm×5cm中の感光ドラム上に付着していた磁性キャリア粒子の個数をカウントし、1mm²あたりの付着キャリアの個数を算出した。

◎: 0.1個/mm²未満

○: 0.1個/mm²以上1.0個/mm²未満

*×: 1.0個/mm²以上

【0175】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、特定の表面抵抗を有する感光体が用いられる場合において、特定のトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を用いることで、トナーの転写効率が高く、カブリのない高品位な画像が得られ、その状態を耐久維持することができる画像形成方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

G 0 3 G 9/08

3 8 4

(72) 発明者 田澤 弥生

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AA13 AA15 AB06 AB07
AB09 BA03 BA11 CA15 CA26
CB03 EA01 EA02 EA05 EA10
FA02
2H031 AC07 BA08 BA09 CA09
2H068 DA16 DA36